#### ANTI-REFLECTION COATING

Publication number: JP59093448

**Publication date:** 

1984-05-29

Inventor:

JIYON DABURIYUU AANORUDO; TERII ERU

BURIYUUWAA; SUMARII PUNYAKUMURIAADO

Applicant:

BURIYUUWAA SAIENSU INC

Classification:

- international:

G03F7/004; G02B1/10; G02B1/11; G03F7/00; G03F7/09; G03F7/11; G03F7/26; G03F7/30; H01L21/027; H01L21/30; G03F7/004; G02B1/10;

G03F7/00; G03F7/09; G03F7/11; G03F7/26; G03F7/30; H01L21/02; (IPC1-7): G02B1/10; G03C1/80; G03C5/00;

G03F7/00; H01L21/30

- European:

G03F7/09A; H01L21/027B6B4 Application number: JP19830179499 19830929 Priority number(s): US19820431798 19820930

Report a data error here

Also published as:

EP0159428 (A1)

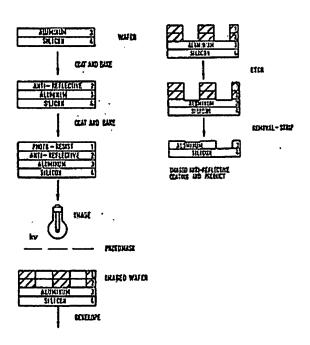
JP9120163 (A)

JP6313968 (A)

EP0159428 (B1)

Abstract not available for JP59093448 Abstract of corresponding document: EP0159428

A light absorbing medium to be interposed under photosensitive layers, such as a photo-resist for integrated circuit "chips" to eliminate defects caused by reflected light, has a polymer vehicle which can penetrate into small depressions of a substrate and form a thin, smooth and uniform coating. The coating includes a light absorbing dye. This light absorbing layer is imageable in the process. The light absorbing material eliminates many of the defects caused by reflected light resulting in increased sharpness of the images in the photo-resist. The material reduces the losses due to defects and increases the yield of useable product.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## (9) 日本国特許庁 (JP)

### ①特許出願公開

# ⑩ 公開特許 公報 (A)

昭59—93448

	], <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	❸公開	昭和59年(19	984)5月29日
G 03 C	5/00		7267—2H			
G 02 B	1/10		81062H	発明♂	つ数 2	
G 03 C	1/80		7267—2H	審査請	青求 未請求	
G 03 F	7/00		7124—2H			
#H 01 L	21/30		6603-5 F			(全10頁)

②特 願 昭58-179499

②出 願 昭58(1983)9月29日

優先権主張 ③1982年9月30日③米国(US) ③1431798

⑫発 明 者 ジョン・ダブリユー・アーノル ド

> アメリカ合衆国ミズーリ州 (65 401) ローラ・フオーラムドラ イブ1811

⑩発 明 者 テリー・エル・ブリユーワー

アメリカ合衆国ミズーリ州 (65 401) ローラ・ルート 2 ポツク ス495

①出 願 人 ブリユーワー・サイエンス・イ ンコーポレイテッド

> アメリカ合衆国ミズーリ州 (65 401) ローラ・ノースワイ・ル ーラルルート 5

四代 理 人 弁理士 山下白

最終頁に続く

#### 明 細 書

1. 発明の名称 反射防止コーティング

#### 2. 特許請求の範囲

なそして露光光線の被長において反射光の定常被(standing wave)効果を実質的に除去して基材中にきれいなシャープに定義されたエッチングされた構造を生成させるに有効な染料とべとクルとの組合せを含有しているものであることを特徴とする、光石版印刷によつて集積回路エレメントを製造する方法。

- 2) 反射防止コーテイングが侵式エッチング性 である前記特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 5) 反射防止コーテイングが免式エッチング性である、前配特許請求の範囲第 1 項記敬の方法。
- 4) 反射防止コーテイングがクルクミンおよび その誘導体およびその均等物、ピクシンおよ びその誘導体および均等物、クマリン誘導体 および均等物、および相当する有機ハロゲン 化、ヒドロキシル化およびカルボキシル化築

料およびそれらの組合せよりなる群の1種またはそれ以上である染料を含有している、前記特許請求の範囲第1項記載の方法。

1

- 6) 前紀特許請求の範囲第1項記載の方法により製造された集積回路エレメント。
- 7) 集積回路エレメントに適用しそしてホトレジストでコーテイングした場合に固く結合し

- 2 -

- 9) 染料がクルクミンおよびその誘導体および その均等物、ピクシンおよびその誘導体およ び均等物、クマリン誘導体および均等物およ び相当する有機ハロゲン化、ヒドロキシル化 およびカルボキシル化染料およびそれらの組 合せよりなる群の1種またはそれ以上である 前記特許請求の範囲第7項記載の反射防止コ ーティング。
- 10) ベヒクルが容易に可密性のポリアミン酸重合体および共重合体および均等な重合体、水溶性重合体および共重合体、二酸化硫黄の重合体をよび共重合体、ハロゲン化重合体および共重合体、ポリアセタールおよびアセタール共重合体およびα- 置換重合体、および相当するプラズマ分解性重合体およびそれらの組合せ物よりなる群の1種またはそれ以上である前配等許請求の範囲第7項記載の反射防

8) 辞媒が低装面(界面)エネルギーを有する アルコール、芳香族炭化水素、ケトンおよび エステル辞媒およびその組合せよりなる群の 1 強またはそれ以上である、前記特許請求の 範囲第7項記載の反射防止コーテイング物質。

- 4 -

止コーテイング。

### 3.発明の詳細な説明

本発明は反射防止コーテイング、特に光石版 印刷法によつて集積回路成分を生成させるに有 用な反射防止コーティングに関する。

を製造するととはできない。

この人為的欠陥を除外または減少させること

- 7 -

第 1 図は像形成可能な反射防止コーティングを使用する集積回路エレメントの製造のためのプロセスフローシートを示している。

第 2 図は乾式エッチングを使用する改変された工程段階を示している。

ができるならば集積回路チップの歩留りを上昇させて大なる効率のよさを与えそしてそのよう な物質の製造コストを減少させうることは明白 である。

横近反射光により生ぜしめられる人為的欠陥を減少させる多数の試みがなされている。とこに参照として包含されている米国特許第4,102,683号明細醇はそのような試みの一つを論じている。その他の議論は「IRER Transactions on Electron Devices 到第28版第11号第1405~1410頁(1981)、「J.Applied Photographic Engineering」第7巻第184~186頁(1981)および「Kodak '80 Interface」1980年版第109~113頁にみられる。

本発明者等は集積回路のための改善された光 石版印刷法、その中に使用するための改善され た反射防止性物質およびそのような物質を使用

**– 8** –

本発明は低い表面(界面)エネルギーを有す る一般的有機溶媒の使用を可能ならしめるべく 修正されそしてウェーファー表面に強固に結合 した薄いそして一定したコーティングを生成し **うる重合体構造物を使用している。適当な重合** 体および共重合体は、低い表面エネルギーを有 する裕媒例えばアルコール、芳香族炭化水素、 ケトンおよびエステル容群により可容性のポリ アミン酸およびその均等物である。ポリアミン **敵重合体および共重台体はトルエンジアミン** (キシリルジアミンおよびその他のアリールジ アミン)、脂肪族ジアミンおよび脂肪族または 芳香族側鎖基を有する脂肪族または芳香族シ無 水物の重合体でありりる。これら重合体に関し てはコーテイングをウエーファーに定着させる 既付け温度の変動に対してその速度があまり敏 感ではないが故に、とれら物質は例えば反射防

4.4'-オキンジアニリンとベンゾフエノンテトラカルボン酸ジ無水物およびピロメリット酸ジ無水物の重合体を包含した反射防止コーテイングを生成させることは以前に試みられた。しかしながらこれら物質は満足すべき反射防止コーティングの生成においては有効ではなかつた。これらポリイミド前駆体に対する標準容媒は大

-11-

全ウェーファー表面をコーテイングおよび平面 化させる。本発明の反射防止層におけるその他 の改良点は層中の水溶性成分の任意的な包含で ある。これら成分は例えばポリピニルピロリジ ノンおよび相当する重合体である。水溶性成分 は焼付け条件例えば温度の変動により導入され る反射防止層の除去速度の変動を軽減する。

本発明の新規な物質はまた反射層中への改善された染料化合物をも包含しりる。特に染料クルクミン( C.I. M. 7 5 3 0 0 )または相当する誘導体およびその組合せ物の反射防止コーテイングの吸性能をつかが、から、ないので関連する。これらおよび関連がある。これらおよび関連がせしる。これらおよび関連がせしるスペクトルは、4 3 6、4 0 5 μm)に強く吸収してしてれな、4 3 6、4 0 5 μm)に強く吸収して使用されるアルカリ性ホトレジスト現像をで除去すると

たる表面エネルギーを有しており、 そして小さ な凹部中には入つていかず、その結果集積回路 の多くの部分が基材の形状変化の故にコーティ ングされずに残される。これらの以前に試みら れた物質に対して必要な伝統的密媒は高度に極 性の器媒例えばN-メチルピロリジノン、ジメ チルホルムアミドおよびジメチルスルホキサイ ドであつた。前記のポリアミン酸の溶解に必要 とされるこれら密媒は非常に高い表面エネルギ ーを有しており、その結果集積回路チップに一 般的な小さな凹部または癖はコーテイングされ ない。そのような高い表面エネルギーを有する とれら高度に極性の密媒を除外するかまたはそ の比率を大きく減少させそして低表面エオルギ 一器旗例をピアルコール、芳香族炭化水累、ケ トンまたはエステル溶媒に可密性の系を利用す ることによつて浴液の表面エネルギーは減少し、

- 1 2 -

ができる。との組合せは迅速なそして一貫した 像形成を可能ならしめる。コーテイング裕媒中 での染料の優れた解解性および染料の強い吸収 は非常に海いコーティングの使用を可能ならし める。他の染料を使用して試みられたコーティ ングは大なる吸光係数を有していなかつた。す なわちそれらは染料1分子当り多くの光は吸収 せず、またはそれらは多くの染料に関して共通 の問題であるようにコーティングに使用される 有機器媒中に充分に可器性ではなかつた。染料 の限られた紹解性の故に、本質的にすべての反 射された光を吸収させるに充分なだけコーティ ングするととができず、そして例えば定常波の よりなその効果がホトレジスト中にまだ存在し ていた。更に以前の染料・ベヒクル組合せは本 発明の場合のように像形成可能な層を生成させ ることに対して有効ではなかつた。像形成可能

本発明の反射防止コーティングはピクシン (ペにの木抽出物)またはその他の相当する誘導体例えばノルピクシンの反射防止層への任意 の添加により更に有効とすることができる。 クルクミン誘導体のようにこれら染料はホトレジ

-15-

物質の第 3 の 層)の使用が試みられた。ホトレジストをエッチングしそして完全にかまたはほとんど除去する 2 層使用系もまた試みられた。 この第 2 の方法においては、下にある平面化作用層がホトレジストの同時的エッチングを阻止するに充分な程に迅速にはエッチングしない。

本発明の乾式エッチング可能な反射防止コーテイングはウエーファーの装面を平面化させを してホトレジストを通過した光を吸収する比較 的厚い低合体層である。中間のエッチング抵抗 層は必要とされない。その理由は光吸収性平 化作用層はパターン形成されたホトレジスト層 の有意な損失なしに乾式法で非常に迅速に除去 されるからである。

この迅速エッチング反射防止層は前記染料 および 重合体を使用し うる。 この重合体としては 二般化硫黄の共重合体例えばボリ(ネオペンチル ストの鍵光されるスペクトル領域で強く吸収する。 これら染料はまたレジスト現像液により容易に除去されそしてこれら染料のカルボン 像基 およびその他の特性は焼付け温度の変化による 反射筋止層の除去速度の変動を減少させる。

-16-

スルホン)、ポリブテン・1 - スルホン、ハロ ゲン化重合体および共重合体例えばポリ(ビニ リデンクロリド・ビニルアセテート)、ポリ(エ ピクロロヒドリン)、塩累化ポリエチレン、奥 素化および塩累化ポリイソプチレン、ハロゲン 化アクリレートおよびメタクリレートおよび共 重合体、ポリアセタールおよびアセタール共産 合体、およびα- 置換頂合体例えばメチルメタ クリレートおよびメチルアクリロニトリル、お よび相当する重合体があげられる。染料は適当 な吸収能を有しそして乾式法により容易に除去 される任意の可俗性染料または染料組合せてあ りおうる。例えばクマリンおよびその誘導体お よび相当するハロゲン化染料を使用できそして これはまた像形成可能な反射防止層を形成させ るのに有効である。乾式エッチング像形成性反 射防止コーティングは歩留りを低下させそして

コストを上昇させるような余計な処理段階を加 えることなく、形状の制御に有意の進歩を加え る。本発明はホトレジスト材料および装置と相 容できる。

典型的には本発明により使用される染料は像形成性光源の放長領域で吸収するものである。 染料は約1~20%の水準で反射防止コーティング中に包含させるとかができる。フィルム形成性である。とかの大性で存在させるとなができる。任意成分としての水浴性物質の添加は約0.1~10%の間の保存剤、可塑剤および同様の添加剤を所致により適当な水準で包含させて組成物を100%にさせるととができる。

本発明を既知の基材コーテイング技術例えば
-19-

れ以外のととは当技術分野に既知のようにして 実施することができる。フィルムは標準ホトレ ジストクリーンアップ法により除去することが できる。

本発明は以下の実施例を参照して更に理解されるがこれらは実施された多数の実験から説明の目的で選択包含されているものである。本発明により製造された像形成したウェーファーは常法により電子顕微鏡下で検査された。この検査は反射光により生ぜしめられた定常波効果が除去されていることを示した。

例 1

次の反射防止コーテイング処方すなわち
ポリ(ブテンスルホン) 8.00重量%
クマリン504(エクサイトン社製品) 1.00重量%
ンクロペンタノン溶媒 残 量
を使用して領導スピンコーティング法によつて

スピニング包含する方法で使用して約500~ 40,000 オングストロームのフイルム焊さを生 成させることができる。フイルムは例えば約 700~2000の存在する集積回路工程と相容性 の温度で焼付けることができる。焼付けられた フィルムは当技術分野には既知のようにしてホ トレジストでコーテイングしそして焼付ること ができる。ホトレジスト厚さはそのプロセスに より喪水されるものでありりる。これらの贈を 次いて既知の要求された波長の光に露光させる。 フィルムは例えば約5秒~5分の間ホトレジス ト現像液を使用して同時に現像することができ る。あるいはホトレジストを現像させそして下 にあるフィルムを短時間プラズマエッチングサ<sup>®</sup> イクルで例えば酸累プラズマ中でまたは約5秒 ~5分の間のその他の標準プラズマ法で除去す ることができる。集積回路エレメント工程のそ

- 20-

3 インチアルミニウム・シリコンウエーファー に反射防止コーテイングを 2.0 μ の平均厚さに コーテイングした。このコーテイングしたウエ ーファーを140℃で60分間焼付けしてコー ティングを硬化させた。このコーティングされ たウエーファーを冷却させ、そしてスピンコー ティングによつてホトレジスト(シップレー AZ 1370)でコーテイングした。このホトレジ ストを95℃で30分焼付けることによつて硬 化させた。根準されたウエーファーをテスト解 像パターンおよびコピルト (Cobilt)密滑プリン ターを使用して像形成させた。像形成せしめら れたウェーファーを20秒間シップレー(Shipley) MF 312 現像裝置を使用して受費現像させた。 鮮光ホトレジストは現像液により除去されそし てシャープなきれいな画像を生成した。反射防 止層を酸業プラズマ(0.2トル、100ワット、

20秒)により除去した。一方未露光ホトレジストはその厚さをほとんど被少することなく残留した。アルミニウム基材中に画像をエッチングさせて無積回路層のシャープなパターンを生成させそして残存するホトレジストおよび反射防止コーティングを除去せしめた。

例 2

次の反射防止コーティング処方すなわち

ポリ(ブテンスルホン)

6.00重量%

ハロゲン化染料クマリン540A

1.00重量%

シクロペンタノン密媒

残 部

を使用して標準スピンコーティング法によつて 3 インチアルミニウム・シリコンウェーファー に反射防止コーティングを 1.5 μの平均厚さに コーティングした。 このコーティングしたウェ ーファーを 1 4 0 ℃で 6 0 分間焼付けしてコー ティングを硬化させた。 このコーティングされ

- a s -

せしめた。

例 3

次の反射防止コーティング処方すなわち

ポリアミン酸(オキシアリリンおよび 4.4% ピロメリツト酸ジ無水物)

3.5 6 %

クルクミン ピクシン

0.45%

スダンオレンジ ひ

(後記器媒中器被) 0.45%

を使用して標準スピンコーティング法によつて
3 インチアルミニウム・シリコンウエーファー
に反射防止コーティングを2000オングストロ
ームの平均厚さでコーティングした。 とのコー
ティングしたウエーファーを1 4 8 ℃で3 0 分 間焼付けてコーティングを硬化させた。 このコー
ティングされたウエーファーを冷却させそし
てスピンコーティングによつてホトレジスト

たウエーファーを冷却させそしてスピンコーテ イングによつてホトレジスト(シップレー AZ 1370) でコーテイングした。とのホトレジス トを95℃で30分焼付けて硬化させた。製造 されたウエーファーをテスト解像パターンおよ びコピルト密船プリンターを使用して像形成さ せた。像形成せしめられたウエーファーを20 秒間 シップレー AZ 350 現像装置を使用して没 **潤現像させた。解光ホトレジストは現像液によ** り除去されそしてシャープなきれいな画像を生 成した。反射防止層を酸業プラズマ(0.2トル、 100ワット、20秒)により除去した。一方 未難光ホトレジストはその厚さをほとんど減少 することなく残留した。アルミニウム基材中に 画像をエッチングして集積回路層のシャープな パターンを生成させ、そして次いで残存するホ トレジストおよび反射防止コーテイングを除去

-24-

474 4

次の反射防止コーティング処方すなわち

ポリアミン酸( 1.6 -ジアミノヘキサン	5 %
およびペンゾフエノンテトラカルポン酸	
ジ無水物)	

ジ無水物)	•
クルクミン	3.56%
ピクシン	0.45%
スダンオレンジ G	0.45%
シクロヘキサノン/N-メチル・2-ピ ロリドン	残 部

を使用して標準スピンコーテイング法によつて
3 インチンリコンウェーファーに反射防止コーティングを1800オングストロームの平均ので
にコーテイングした。 このコーティングは付けて ウェーファーを148℃で30分間焼付けて ゴーティングを硬化させた。 このオーティングで はって スピンコーティングによつて ホトレジスト (シのボーン ひん)でコーティング した。 とのボイン ストを90℃で30分焼付けて硬化させた。製

-27-

現像および画像形成されたウエーファーをアルミニウム中までエッチングして集積回路層の

造されたウエーファーをテスト解像ペターンおよびコピルト密介プリンターを使用して像形成させた。像形成せしめられたウエーファーを30秒間シップレー MF 312現像装留を使用して設備現像した。像形成せしめられたホトレジストおよび反射防止層を現像液により除去しそしてシャープなきれいな画像を生成させた。

#### 例 5

次の反射防止コーティング処方すなわち

ポリアミン酸(オキンアニリンおよび ピロメリツト酸シ無水物)	6. 7 %
クルクミン	5. <b>3</b> %

ボリビニルピロリドン(後記落媒中) 1 %

ンクロヘキサノン/ N-メチル-2- 残 部 ピロリドン(2:1)

を使用して機準スピンコーテイング法によつて 3 インチアルミニウム・シリコンウエーフアー に反射防止コーテイングを 5 0 0 0 オングストロ

**-28** 

シャープなパターンを生成させ、そして残存するホトレジストおよび反射防止コーテイングを除去した。

#### 例 6

次の反射防止コーティング処方すなわち

5 %

ポリアミン酸( 2,4 -ジアミノトルエン/

ヘンソフェノンテトラカルボン酸シ無水物)	
クルクミン	3.56%
ビ ク シ ン ( 後記密媒中経版 ) スダンオレンジ G	0.45%
	0.45%
シクロヘキサソン/N -メチル-2 -ピロ リドン(2:1)	残 部

を使用して優単スピンコーテイング法で 3 インチ アルミニウム・シリコンウエーフアーに反射防止コーテイングを 2000オングストロームの平均厚さにコーテイングした。 このコーテイングを使化させた。このコーティ

ングされたウェーフアーを冷却させそしてスピンコーテイングによつてホトレジスト(シップレー AZ 1370)をコーテイングした。 とのホトレジストを 90℃で 30分焼付けて硬化 パターをテストを 90℃で 30分焼付け 解像パターを からない 10分析 が 12 現像 接 個 を 使 用 し ストを り で の 形 成 せ し め た。 像 形 成 せ し め た。 像 形 成 せ し め た。 像 形 成 せ し め た な り 除 去 し で り な り い な り な と い な 画像を生成した。

現像された像形成ウェーフアーをアルミニウム中までエッチングさせて無積回路層のシャープなパターンを生成させそして残存するホトレジストおよび反射防止コーテイングを除去した。例 7

次の皮射防止コーティング処方すなわち

-31-

密帯プリンターを使用して像形成せしめた。像 形成されたウェーファーを20秒間シップレー MF 312 現像装版を使用して含浸現像した。像 形成されたホトレジストおよび反射防止層を現 像液により除去しそしてシャープなきれいな画 像を生成せしめた。

本明細書に開示された本発明の変形を本発明の精神から逸脱することなしになしりることを当業者は理解するであろう。本発明は本明細書に開示された具体例により限定されるものではない。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は像形成可能な反射防止コーティングを使用する集積回路エレメントの製造のためのプロセスフローシートであり、そして第2図は乾式エッチングを使用する改変された工程段階を示すフローシートである。

ポリアミン酸(2.4 - ジアミノトルエンお 5% よびペンゾフエノンテトラカルボン酸ジ無 水物)

ピクシン

0.45%

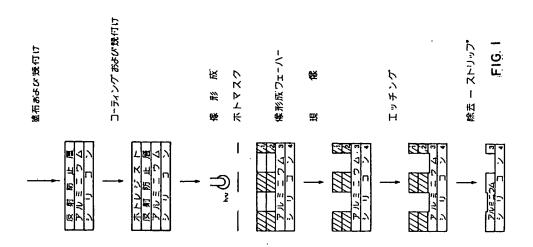
スダンオレンジG

0.45%

シクロヘキサノン/N-メチル-2-ピロ 残 部 リドン(2:1)

を使用して標準スピンコーティング法で3イン チンリコンウェーファーに反射防止コーティン グを2000オングストロームの平均厚さにーティングした。 このコーティングしたローティングではカーティングでではカーティングではない。 アーを165℃で30分間焼付けてコーティングでです。 アーを行却させた。 で30分間焼付けてコーティングによつでホトレジスト(シップレー AZ 1370) でコーティングした。 で30分焼付けて硬化した。 製造されたウェーファーをテスト解像パターンおよびコピルト

- 3 2 -



第1頁の続き ②発 明 者 スマリー・プンヤクムリアード アメリカ合衆国ミズーリ州(65 401) ローラ・ナゴガミテラス2 41

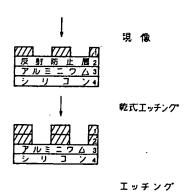


FIG. 2